

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11091255 A**

(43) Date of publication of application: **06 . 04 . 99**

(51) Int. Cl

**B41N 1/14**  
**G03F 7/00**  
**G03F 7/09**  
**G03G 13/28**

(21) Application number: **09253526**

(22) Date of filing: **18 . 09 . 97**

(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(72) Inventor: **KATO EIICHI**  
**KASAI KIYOSUKE**

(54) **LITHOGRAPHIC PRINTING ORIGINAL PLATE  
AND MANUFACTURE OF LITHOGRAPHIC  
PRINTING PLATE EMPLOYING THE SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithographic printing original plate and a manufacturing method of a lithographic printing original plate employing the same capable of being made into a lithographic printing plate that can print a number of sheets of printed matter with a clear image quality having no scumming by a dry desensitizing treatment.

SOLUTION: The lithographic printing original plate has a layer containing at least resin having a siloxane

combination with anatase type titanium oxide particles and Si connected via an oxygen atom on a water resistance carrier, and a surface contact angle of the layer with water is 25° or more, and a surface contact angle with water is 15° or less after irradiation in the UV ray irradiation part. The manufacture of the lithographic printing plate is in that coloring images are formed by the use of an electron photographic recording method or the like on the layer, and thereafter UV ray is applied on the entire surface of the layer before converting non-image parts into the state of a hydrophilic surface.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-91255

(43)公開日 平成11年(1999)4月6日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00 5 0 3
	7/09 5 0 1	7/09 5 0 1
G 0 3 G 13/28		G 0 3 G 13/28

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平9-253526

(22)出願日 平成9年(1997)9月18日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 加藤 栄一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フイルム株式会社内

(72)発明者 笠井 清資

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フイルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54)【発明の名称】 平版印刷原版及びそれを用いた平版印刷版の作成方法

(57)【要約】

【課題】 乾式の不感脂化処理で、地汚れがなく鮮明な画質の印刷物を多数枚印刷可能とする平版印刷版とすることができる平版印刷原版と、該原版を用いた平版印刷版の作成作成方法を提供する。

【解決手段】 耐水性支持体上に、アナターゼ型酸化チタン粒子及びS i が酸素原子を介して繋がったシロキサン結合含有の樹脂を少なくとも含有する層を有し、該層の表面の水との接触角が25度以上でかつ紫外線光照射部分の照射後の表面の水との接触角が15度以下であることを特徴とする平版印刷用原版であり、該層上に電子写真記録方式等を用いて着色画像を形成した後、該層全面に紫外線光照射し、非画像部を親水性表面の状態に変換することを特徴とする平版印刷版の作成方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐水性支持体上に、アナターゼ型酸化チタン粒子及びSiが酸素原子を介して繋がったシロキサン結合含有の樹脂を少なくとも含有する層を有し、該層の表面の水との接触角が25度以上で、かつ紫外線照射部分の照射後の表面の水との接触角が15度以下であることを特徴とする平版印刷原版。

【請求項2】 前記層表面の平滑性がベック平滑度で30(秒/10cc)以上であることを特徴とする請求項1記載の平版印刷原版。

【請求項3】 耐水性支持体が、少なくとも前記層直下の部分の固有電気抵抗値が $10^4 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であることを特徴とする請求項1又は2記載の平版印刷原版。

【請求項4】 前記層が、アナターゼ型酸化チタン粒子及び下記一般式(1)で示されるシリル化合物の少なくとも1種を含有する分散液から、ゾルゲル法で形成されることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の平版印刷原版。

一般式(1)  $(R^o)_n Si(Y)_m$

〔一般式(1)中、 $R^o$ は炭化水素基またはヘテロ環基を表す。Yは水素原子、ハロゲン原子、 $-OR^1$ 、 $-OCOR^1$ 、 $-N(R^1)$ ( $R^1$ )を表す( $R^1$ 、 $R^2$ は各々炭化水素基を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ は同じでも異なってもよく、水素原子または炭化水素基を表す。)。nは0、1、2または3を表す。〕

【請求項5】 耐水性支持体上に、アナターゼ型酸化チタン粒子及びSiが酸素原子を介して繋がったシロキサン結合含有の樹脂を少なくとも含有する画像受理層を有する平版印刷原版的画像受理層上に、電子写真記録方式を用いてトナー着色画像を形成した後、この画像受理層全面に紫外線光を照射して、非画像部を印刷インクを受容しない親水性表面の状態に変換して平版印刷版とすることを特徴とする平版印刷版の作成方法。

【請求項6】 前記電子写真記録方式を用いての画像形成が、液体現像剤を用いて行うものであることを特徴とする請求項5記載の平版印刷版の作成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な平版印刷原版及びそれを用いた電子写真式製版印刷版の作成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、軽印刷分野を中心に使用されている平版印刷用原版には、(1)耐水性支持体上に、親水性の画像受理層を設けた直描型の原版、(2)耐水性支持体上に、酸化亜鉛を含む画像受理層(親油性)を設けた原版に直描製版した後、非画像部を、不感脂化処理液で不感脂化処理して印刷版とするもの、(3)耐水性支持体上に、光導電性酸化亜鉛を含む光導電層を設けた電子写真感材を原版とし、画像形成後に非画像部を、

不感脂化処理液により不感脂化処理して印刷版とするもの、(4)耐水性支持体上に、ハロゲン化銀乳剤層を設けた銀塩写真型の原版等が挙げられる。

【0003】近年の事務機器の発達とOA化の進展に伴い、印刷分野において、上記(1)の直描型平版印刷原版に電子写真式プリンター、感熱転写プリンター、インクジェットプリンター等の種々の方法で製版(即ち画像形成)を行い印刷版とするための特定の処理をすることなく直接に印刷版を作成するオフセット平版印刷方式が望まれている。特に、原稿入力、補正、編集、割付から頁組まで一貫してコンピュータ操作され、高速通信網や衛星通信により即時遠隔地の末端プロッターに出力できる電子編集システムにおいて、末端プロッターとして、デジタル信号入力対応の電子写真式プリンターを用いて出力し、直接印刷版を作成する方法が提案されている。

【0004】従来の直描型平版印刷用原版は、紙等の支持体の両面に裏面層及び中間層を介して画像受理層となる表面層が設けられていた。裏面層又は中間層はPVAや澱粉等の水溶性樹脂及び合成樹脂エマルジョン等の分散性樹脂と顔料で構成されている。画像受理層は、無機顔料、水溶性樹脂及び耐水化剤で構成される。従来、無機顔料としては、カオリン、クレイ、タルク、炭酸カルシウム、シリカ、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、アルミナなどが挙げられる。

【0005】水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール(PVA)、カルボキシPVAのような変性PVA、澱粉及びその誘導体、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースのようなセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、酢酸ビニルクロトン酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体等の水溶性樹脂が挙げられている。

【0006】又、耐水化剤としてはグリオキサール、メラミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂等のアミノプラストの初期縮合物、メチロール化ポリアミド樹脂のような変性ポリアミド樹脂、ポリアミド・ポリアミン・エビクロルヒドリン付加物、ポリアミドエビクロルヒドリン樹脂、変性ポリアミドポリイミド樹脂等が挙げられている。

【0007】その他、更には、塩化アンモニウム、シランカップリング剤の架橋触媒等が併用できることも知られている。しかしながら、この様にして得られた従来の印刷版は印刷耐久性を向上するために耐水化剤の添加量を多くしたり疎水性樹脂を使用したりして疎水性を増大させると、耐刷性は向上するが親水性が低下して印刷汚れが発生し、他方親水性を良くすると耐水性が劣化し耐刷性が低下するという問題があった。

【0008】特に30℃以上の高温での使用環境下では、オフセット印刷に使用する湿し水に表面層が溶解し、耐刷性の低下及び印刷汚れの発生など欠点があった。更に、直描型平版印刷の場合油性インキ等を画像部

として画像受理層に描画するものであり、印刷用原版の受理層と油性インキの接着性が良くなければ、たとえ非画像部の親水性が充分で上記の如き印刷汚れが発生しなくても、印刷時に画像部の油性インキが欠落してしまい、結果として耐刷性が低下してしまうという問題も未だ充分に解決される所まで至っていない。

【0009】又、酸化亜鉛を含有する画像受理層をもつ原版上に、画像形成後、不感脂化処理して非画像部を不感脂化して印刷する方法は、得られる製版画質・印刷物の画質も良好で多数枚の印刷も可能である。しかしながら、印刷版作成において不感脂化処理液を用いること及び印刷時に湿し水として、不感脂化処理液と同様の不感脂化成分を含有した液が必須であること等の湿式処理の複雑さが挙げられる。又、上記の様な成分を含有する湿し水を用いることから、使用する印刷インクによっては、印刷インク中の成分と相互作用し、印刷物への汚れを生じる場合もあり、多様な印刷インクを用いたカラー印刷が行えないという問題がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】最近のデジタル対応の電子写真式プリンターの技術向上は目ざましく、例えば6～8μmの微細な乾式トナーを用いた電子写真式プリンターによる高解像度の複写画像形成あるいは液体トナーを用いた電子写真式プリンターによる繰り返し再現性良好な高精細な複写画像形成が実現されている。従って、これらレーザープリンター等により、直描型印刷用原版への画像転写による描画において、転写後の非画像部の地汚れ防止と画像部の画像再現性を両立させ、得られる印刷物が地汚れのない鮮明な画像となる事、そして鮮明な画像の印刷物が多数枚印刷できること、更に多様なカラー画像の印刷物が容易に得られることが望まれる。更に、印刷版作成において、非画像部の不感脂化処理が簡便に行われることが求められている。

【0011】本発明は、以上の様な従来の電子写真式製版印刷版の作成において有する問題点を改良するものである。本発明の目的は、地汚れがなく、画像の欠落・歪み等のない鮮明な画像の印刷物を多数枚印刷可能とする電子写真式製版印刷版の作成方法を提供することである。本発明の他の目的は、乾式の不感脂化処理で多様な印刷インキにも地汚れがなく鮮明な画質の印刷物を多数枚印刷可能とする平版印刷用原版を提供することである。本発明の他の目的は、地汚れがなく画像滲みのない鮮明な画像の印刷物を多数枚印刷可能とする液体トナーによる電子写真式製版印刷版の作成方法を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的は、以下の

(1)～(6)の構成により達成される。

(1)耐水性支持体上に、アナターゼ型酸化チタン粒子及びSiが酸素原子を介して繋がったシロキサン結合含

有の樹脂を少なくとも含有する層を有し、該層の表面の水との接触角が25度以上で、かつ紫外線光照射部分の照射後の表面の水との接触角が15度以下であることを特徴とする平版印刷原版。

(2)前記層表面の平滑性がベック平滑度で30(秒/10cc)以上であることを特徴とする前記(1)記載の平版印刷原版。

(3)耐水性支持体が、少なくとも前記層直下の部分の固有電気抵抗値が $10^4 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であることを特徴とする前記(1)又は(2)記載の平版印刷原版。

【0013】(4)前記層が、アナターゼ型酸化チタン粒子及び下記一般式(1)で示されるシリル化合物の少なくとも1種を含有する分散液から、ゾルゲル法で形成されることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載の平版印刷原版。

一般式(1)  $(R^o)_nSi(Y)_m$

〔一般式(1)中、 $R^o$ は炭化水素基またはヘテロ環基を表す。Yは水素原子、ハロゲン原子、 $-OR^1$ 、 $-OCOR^1$ 、 $-N(R^1)$ ( $R^1$ )を表す( $R^1$ 、 $R^2$ は各々炭化水素基を表し、 $R^3$ 、 $R^4$ は同じでも異なってもよく、水素原子または炭化水素基を表す。)。nは0、1、2または3を表す。〕

【0014】(5)耐水性支持体上に、アナターゼ型酸化チタン粒子及びSiが酸素原子を介して繋がったシロキサン結合含有の樹脂を少なくとも含有する画像受理層を有する平版印刷原版の画像受理層上に、電子写真記録方式を用いてトナー着色画像を形成した後、この画像受理層全面に紫外線光を照射して、非画像部を印刷インクを受容しない親水性表面の状態に変換して平版印刷版とすることを特徴とする平版印刷版の作成方法。

(6)前記電子写真記録方式を用いての画像形成が、液体現像剤を用いて行うものであることを特徴とする前記(5)記載の平版印刷版の作成方法。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明は、平版印刷版用原版上に、電子写真記録方式等で着色画像を形成した後、紫外線光で全面露光し非画像部を親水性に変換して平版印刷版とすることを特徴とし、用いる平版印刷用原版は、画像強度に優れ、親水化処理後の非画像部の印刷インク汚れを生じないもので、得られた印刷版は鮮明な画像を多数枚印刷することが可能である。

【0016】以下に本発明に供せられる平版印刷用原版について説明する。本発明の耐水性支持体上に設けられた画像受理層は、アナターゼ型酸化チタン粒子とケイ素原子が酸素原子を介して繋がっているシロキサン結合を含有する樹脂とを少なくとも含有する。本発明の原版の画像受理層は、水との接触角が25度以上、好ましくは30度～100度であり、より好ましくは40度～80度である。この範囲に調整されることで、電子写真方式

等で形成されたトナー画像が画像受理層に充分に密着され、印刷版として使用しても、印刷時に画像部の欠落を生じることがなくなる。

【0017】更には、紫外線光照射で非画像部分が上記の疎水性の表面状態が水との接触角で15度以下、好ましくは10度以下、より好ましくは5度以下、更に好ましくは0度の親水性の表面状態に変化することを特徴とする。又、本発明の画像受理層はその表面の平滑性がベック平滑度で30(秒/10cc)以上が好ましい。更に、製版で用いる電子写真式プリンターにおいて、用いるトナーが乾式トナーと液体トナーで適切な範囲は、以下の態様が好ましい。

【0018】乾式トナーを用いる電子写真式プリンターでは、本発明の原版の画像受理層表面は、30~200(秒/10cc)以上が好ましく、より好ましくは50~150(秒/10cc)である。この範囲において、トナー画像を原版に転写し定着するプロセスにおいて、飛散トナーの非画像部への付着(即ち、地汚れ)及び画像部のトナー付着が均一かつ充分になされ、細線・細文字の再現性やベタ画像部の均一性が良好となる。他方、液体トナーを用いる電子写真式プリンターでは、画像受理層表面は30(秒/10cc)以上で、より高い程よく、150~3000(秒/10cc)、より好ましくは500~2500(秒/10cc)である。

【0019】この範囲において細線・細文字、網画像等の高精細なトナー画像部が忠実に画像受理層上に転写・形成され且つ画像受理層表面とトナー画像部の密着も充分になされ、画像部強度が保持できる。ここで、ベック平滑度とは、ベック平滑度試験機により測定することができる。ベック平滑度試験機とは、高度に平滑に仕上げられた中央に穴のある円形のガラス板上に、試験片を一定圧力(1 kg/cm<sup>2</sup>)で押しつけ、減圧下で一定量(10 cc)の空気が、ガラス面と試験片との間を通過するのに要する時間を測定するものである。

【0020】本発明に用いる酸化チタン粒子は、その結晶形がアナターゼ型であり紫外線光の照射で光励起し、粒子表面が水との接触角で10度以下に親水化されることを特徴とする。光照射で表面が親水性に変換される現象の詳細は、例えば、渡辺俊也、セラミックス、31(No. 10)、837(1966)などに記載されている。アナターゼ型酸化チタン粒子の平均粒径は、5 nm~500 nmのものが好ましく、より好ましくは5~100 nmである。この範囲において、紫外線光照射による表面親水化が適切に行なわれる。アナターゼ型酸化チタン粒子は、その結晶中、少なくとも30重量%以上がアナターゼ型結晶構造であればよく、好ましくは50重量%以上である。

【0021】この粒子は、粉体としてあるいはチタニアゾル分散液として上市品として入手できる。例えば、例えば石原産業(株)、チタン工業(株)、堺化学

(株)、日本アエロジル(株)、日産化学工業(株)等が挙げられる。又、本発明に供されるアナターゼ型酸化チタン粒子は、他の金属元素又はその酸化物を含有してもよい。含有とは、粒子の表面及び/又は内部に被覆したり担持したり、あるいはドーブしたりすることを含める。

【0022】含有される金属元素としては、例えば、Si、Mg、V、Mn、Fe、Sn、Ni、Mo、Ru、Rh、Re、Os、Cr、Sb、In、Ir、Ta、Nb、Cs、Pd、Pt、Au等が挙げられる。具体的には、特開平7-228738号、同7-187677号、同8-81223号、同8-257399号、同8-283022号、同9-25123号、同9-71437号、同9-70532号等に記載されている。本発明に用いるアナターゼ型酸化チタン含有量は、90重量%以上であり、好ましくは95重量%以上である。

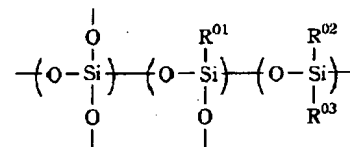
【0023】他の成分として、本発明のアナターゼ型酸化チタン粒子以外の無機顔料粒子を含有してもよい。例えば、シリカ、アルミナ、カオリン、クレイ、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム、アナターゼ型結晶以外の酸化チタン等が挙げられる。これら他の無機顔料は、本発明のアナターゼ型酸化チタン粒子に対して、40重量部を超えない範囲で用いる。好ましくは、30重量部以内である。

【0024】本発明の画像受理層に供される樹脂は、ケイ素原子が酸素原子を介してつながっているシロキサン結合を含有するポリシロキサン樹脂が主成分として用いられる。このポリシロキサン樹脂を利用によって、特にゾル-ゲル法を利用して成膜することにより、画像受理層としての膜の強度、およびTiO<sub>2</sub>粒子の均一分散性に優れるという利点がある。このポリシロキサン樹脂としては、例えば、下記一般式(II)で示される様なシロキサン成分の結合を有するものが挙げられる。

【0025】

【化1】

一般式(II)



【0026】式(II)中、R<sup>01</sup>~R<sup>03</sup>は、式(1)中の記号のR<sup>0</sup>から選ばれた有機残基を表わす。更に、好ましくは本発明の画像受理層は、アナターゼ型酸化チタン粒子及び一般式(1)で示されるシリル化合物の少なくとも1種を含有する分散液から、ゾル-ゲル法で形成する。

一般式(1)

(R<sup>0</sup>)<sub>n</sub>Si(Y)<sub>4-n</sub>

〔一般式(Ⅰ)中、 $R^0$ は炭化水素基又はヘテロ環基を表わす。 $Y$ は水素原子、ハロゲン原子、 $-OR^1$ 、 $-OCOR^1$ 、又は、 $-N(R^1)$ ( $R^1$ )を表す( $R^1$ 、 $R^2$ は、各々炭化水素基を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ は同じでも異なってもよく、水素原子又は炭化水素基を表す)。nは0、1、2又は3を表わす。〕

【0027】好ましくは、一般式(Ⅰ)中の $R^0$ は、炭素数1~12の置換されてもよい直鎖状もしくは分岐状のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、10 オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基等；これらの基に置換される基としては、ハロゲン原子(塩素原子、フッ素原子、臭素原子)、ヒドロキシ基、チオール基、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、エポキシ基、 $-OR^1$ 基( $R^1$ は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、プロベニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、2-ヒドロキシエチル基、3-クロロプロピル基、2シアノエチル基、N、N-ジメチルアミノエチル基、2-ブロモエチル基、2-(2-メトキシエチル)オキシエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、3-カルボキシプロピル基、ベンジル基、等を示す)、 $-OCOR^1$ 基( $R^1$ は、前記 $R^1$ と同一の内容を表わす)、 $-COOR^1$ 基、 $-COR^1$ 基、 $-N(R^1)(R^2)$ ( $R^1$ 、 $R^2$ は、水素原子又は前記 $R^1$ と同一の内容を表わし、各々同じでも異なってもよい)、 $-NHCONHR^1$ 基、 $-NHCOOR^1$ 基、 $-Si(R^1)_n$ 基、 $-CONHR^1$ 基、 $-NHCO$ 15  $R^1$ 基、等が挙げられる。これらの置換基はアルキル基中に複数置換されてもよい)、炭素数2~12の置換されてもよい直鎖状又は分岐状のアルケニル基(例えば、ビニル基、プロベニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基、ドデセニル基等、これらの基に置換される基としては、前記アルキル基に置換される基と同一の内容のものが挙げられる)、炭素数7~14の置換されてもよいアラルキル基(例えば、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル基等；これらの基に置換される基としては、前記アルキル基に置換される基と同一の内容のものが挙げられ、又複数置換されてもよい)、炭素数5~10の置換されてもよい脂環式基(例えば、シクロベンチル基、シクロヘキシル基、2-シクロヘキシルエチル基、2-シクロペンチルエチル基、ノルボニル基、アダマンチル基等、これ20 らの基に置換される基としては、前記アルキル基の置換基と同一の内容のものが挙げられ、又複数置換されてもよい)、炭素数6~12の置換されてもよいアリール基(例えばフェニル基、ナフチル基で、置換基としては前記アルキル基に置換される基と同一の内容のものが挙げられ、又、複数置換されてもよい)、又は、窒素原子、

酸素原子、イオウ原子から選ばれる少なくとも1種の原子を含有する縮環してもよいヘテロ環基(例えば該ヘテロ環としては、ピラン環、フラン環、チオフェン環、モルホリン環、ピロール環、チアゾール環、オキサゾール環、ピリジン環、ピペリジン環、ピロリドン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノリン環、テトラヒドロフラン環等で、置換基を含有してもよい。置換基としては、前記アルキル基中の置換基と同一の内容のものが挙げられ、又複数置換されてもよい)を表わす。

【0028】好ましくは $Y$ は、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表わす)、 $-OR^1$ 基、 $-OCOR^2$ 基又は $-N(R^1)(R^2)$ 基を表わす。 $-OR^1$ 基において、 $R^1$ は炭素数1~10の置換されてもよい脂肪族基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブトキシ基、ヘプチル基、ヘキシル基、ペンチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、プロベニル基、ブテニル基、ヘプテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-メトキシエチル基、2-(メトキシエチルオキシ)エチル基、2-(N、N-ジエチルアミノ)エチル基、2-メトキシプロピル基、2-シアノエチル基、3-メチルオキサプロピル基、2-クロロエチル基、シクロヘキシル基、シクロベンチル基、シクロオクチル基、クロロシクロヘキシル基、メトキシシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、ジメトキシベンジル基、メチルベンジル基、プロモベンジル基等が挙げられる)を表わす。

【0029】 $-OCOR^2$ 基において、 $R^2$ は、 $R^1$ と同一の内容の脂肪族基又は炭素数6~12の置換されてもよい芳香族基(芳香族基としては、前記 $R$ 中のアリール基で例示したと同様のものが挙げられる)を表わす。又 $-N(R^1)(R^2)$ 基において、 $R^1$ 、 $R^2$ は、互いに同じでも異なってもよく、各々、水素原子又は炭素数1~10の置換されてもよい脂肪族基(例えば、前記の $-OR^1$ 基の $R^1$ と同様の内容のものが挙げられる)を表わす。より好ましくは、 $R^1$ と $R^2$ の炭素数の総和が16ケ以内である。一般式(Ⅰ)で示されるシラン化合物の具体例としては、以下のものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0030】メチルトリクロルシラン、メチルトリブロムシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリト-ブトキシシラン、エチルトリクロルシラン、エチルトリブロムシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリト-ブトキシシラン、n-プロピルトリクロルシラン、n-プロピルトリブロムシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリイソプロポキシシラン、n

ープロビルトリートブトキシシラン、*n*-ヘキシルトリ  
 クロルシラン、*n*-ヘキシルトリブロムシラン、*n*-ヘ  
 キシルトリメトキシシラン、*n*-ヘキシルトリエトキシ  
 シラン、*n*-ヘキシルトリイソプロポキシシラン、*n*-  
 ヘキシルトリートブトキシシラン、*n*-デシルトリクロ  
 ルシラン、*n*-デシルトリブロムシラン、*n*-デシルトリ  
 リメトキシシラン、*n*-デシルトリエトキシシラン、*n*-  
 デシルトリイソプロポキシシラン、*n*-デシルトリ  
 ーブトキシシラン、*n*-オクタデシルトリクロルシラ  
 ン、*n*-オクタデシルトリブロムシラン、*n*-オクタデ  
 シルトリメトキシシラン、*n*-オクタデシルトリエトキシ  
 シラン、*n*-オクタデシルトリイソプロポキシシラ  
 ン、*n*-オクタデシルトリートブトキシシラン、フェニ  
 ルトリクロルシラン、フェニルトリブロムシラン、フェ  
 ニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラ  
 ン、フェニルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリ  
 ーブトキシシラン、テトラクロルシラン、テトラブ  
 ロムシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラ  
 ン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラ  
 ン、ジメトキシジエトキシシラン、ジメチルジクロルシ  
 ラン、ジメチルジブロムシラン、ジメチルジメトキシシ  
 ラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジクロル  
 シラン、ジフェニルジブロムシラン、ジフェニルジメト  
 キシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルメ  
 チルジクロルシラン、フェニルメチルジブロムシラン、  
 フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエ  
 トキシシラン、トリエトキシヒドロシラン、トリブロム  
 ヒドロシラン、トリメトキシヒドロシラン、イソプロポ  
 キシヒドロシラン、トリートブトキシヒドロシラン、ビ  
 ニルトリクロルシラン、ビニルトリブロムシラン、ビニ  
 ルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビ  
 ニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリートブトキ  
 シシラン、トリフルオロプロビルトリクロルシラン、ト  
 リフルオロプロビルトリブロムシラン、トリフルオロプ  
 ロビルトリメトキシシラン、トリフルオロプロビルトリ  
 エトキシシラン、トリフルオロプロビルトリイソプロポ  
 キシシラン、トリフルオロプロビルトリートブトキシシ  
 ラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルメチルジメトキシシラ  
 ン、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルメチルジエトキシシラ  
 ン、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリ  
 シドキシプロビルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -グリ  
 シドキシプロビルトリートブトキシシラン、 $\gamma$ -メタア  
 クリロキシプロビルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタ  
 アクリロキシプロビルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メ  
 タアクリロキシプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタ  
 アクリロキシプロビルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -  
 メタアクリロキシプロビルトリートブトキシシラン、 $\gamma$ -  
 アミノプロビルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノ  
 プロビルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロビル

トリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロビルトリエトキシ  
 シラン、 $\gamma$ -アミノプロビルトリイソプロポキシシラ  
 ン、 $\gamma$ -アミノプロビルトリートブトキシシラン、 $\gamma$ -  
 メルカプトプロビルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メル  
 カプトプロビルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプ  
 トプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロビ  
 ルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロビルトリイ  
 ソプロポキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロビルトリート  
 ブトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシ  
 ル)エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシ  
 シクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、等が挙  
 げられる。

【0031】本発明の画像受理層形成に用いる一般式  
 (1)で示されるシラン化合物とともに、Ti、Zn、  
 Sn、Zr、Al等のゾルーゲル法で成膜可能な金属化  
 合物を併用することができる。用いられる金属化合物と  
 して、例えば、 $Ti(OR^*)$ 、( $R^*$ はメチル基、エ  
 チル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル  
 基等)、 $TiCl_4$ 、 $Zn(OR^*)_2$ 、 $Zn(CH_3COCHCOCH_3)_2$ 、  
 Sn( $OR^*$ )<sub>4</sub>、Sn( $CH_3COCHCOCH_3$ )<sub>4</sub>、Sn( $OCOR^*$ )<sub>4</sub>、SnC  
 l<sub>4</sub>、Zr( $OR^*$ )<sub>4</sub>、Zr( $CH_3COCHCOCH_3$ )<sub>4</sub>、Al( $OR^*$ )<sub>3</sub>等が挙げられる。

【0032】併用される金属化合物は、シラン化合物に  
 対して20モル%以内、好ましくは10モル%以内であ  
 る。この範囲においてゾルーゲル法によって作成される  
 膜の均一性、強度等が十分に保持される。本発明の画像  
 受理層において、アナターゼ型酸化チタン粒子とシロキ  
 サン結合含有の樹脂の存在割合は、45~90/55~  
 10重量比が好ましい。より好ましくは60~80/4  
 0~20重量比である。この範囲において、画像受理層  
 の膜の強度、紫外線照射後の表面の親水性等が良好に保  
 持され、地汚れない鮮明な画像の印刷物が多数枚印刷  
 可能となる。

【0033】本発明の画像受理層は、好ましくはゾルー  
 ゲル法によって作成されるが、これは従来公知のゾルー  
 ゲル法を用いて行なうことができる。具体的には、作花  
 済夫「ゾルーゲル法の科学」(株)アグネ承風社(刊)  
 (1988年)、平島碩「最新ゾルーゲル法による機能  
 性薄膜作成技術」総合技術センター(刊)(1992  
 年)等の成書等に詳細に記述の方法に従って作成でき  
 る。

【0034】画像受理層用の塗布液は、水溶媒で、更  
 に塗液調整時の沈殿抑制による均一液化のために水溶性  
 溶媒を併用する。水溶性溶媒としては、アルコール類  
 (メタノール、エタノール、プロピルアルコール、エチ  
 レングリコール、ジエチレングリコール、プロピレング  
 リコール、ジプロピレングリコール、エチレングリコ  
 ルモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチ  
 ルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル

等)、エーテル類(テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロピラン、等)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン等)、エステル類(酢酸メチル、エチレングリコールモノメチルモノアセテート等)、アミド類(ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等)等が挙げられ、1種あるいは2種以上を併用してもよい。

【0035】更に、一般式(1)で示されるシラン化合物更には併用する前記の金属化合物の加水分解及び重縮合反応を促進するために、酸性触媒又は塩基性触媒を併用することが好ましい。触媒は、酸あるいは塩基性化合物をそのままか、あるいは水またはアルコールなどの溶媒に溶解させた状態のもの(以下、それぞれ酸性触媒、塩基性触媒という)を用いる。そのときの濃度については特に限定しないが、濃度が濃い場合は加水分解、重縮合速度が速くなる傾向がある。但し、濃度の濃い塩基性触媒を用いると、ゾル溶液中で沈殿物が生成する場合があるため、塩基性触媒の濃度は1N(水溶液での濃度換算)以下が望ましい。

【0036】酸性触媒あるいは塩基性触媒の種類は特に限定されないが、濃度の濃い触媒を用いる必要がある場合には、焼結後に触媒結晶粒中にほとんど残留しないような元素から構成される触媒がよい。具体的には、酸性触媒としては、塩酸などのハロゲン化水素、硝酸、硫酸、亜硫酸、硫化水素、過塩素酸、過酸化水素、炭酸、蟻酸や酢酸などのカルボン酸、構造式 $\text{RCOOH}$ のRを他元素または置換基によって置換した置換カルボン酸、ベンゼンスルホン酸などのスルホン酸など、塩基性触媒としては、アンモニア水などのアンモニア性塩基、エチルアミンやアニリンなどのアミン類などがあげられる。この様にして調整された塗布液を、耐水性支持体上に、従来公知の塗布方法のいずれかを用いて、塗布・乾燥し、成膜する。形成される画像受理層の膜厚は0.2~10 $\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは0.5~8 $\mu\text{m}$ である。この範囲で均一な厚みの膜が作成され、且つ膜の強度が充分となる。

【0037】耐水性支持体としては、アルミニウム板、亜鉛板、銅-アルミニウム板、銅-ステンレス板、クロム-銅板等のバイメタル板、クロム-銅-アルミニウム板、クロム-鉛-鉄板、クロム-銅-ステンレス板等のトライメタル板で、その厚さが0.1~3mm、特に0.1~1mmのものが挙げられる。また、厚みが80 $\mu\text{m}$ ~200 $\mu\text{m}$ の耐水性処理を施した紙、プラスチックフィルムあるいは金属箔をラミネートした紙またはプラスチックフィルム等が挙げられる。本発明に供せられる支持体は、画像受理層に隣接する側の表面の平滑性が、ベック平滑度で300(秒/10cc)以上、好ましくは900~3000(秒/10cc)に調整されていることが好ま

しく、より好ましくは1000~3000(秒/10cc)であることが好ましい。

【0038】支持体の画像受理層に隣接する側の表面の平滑性をベック平滑度で300(秒/10cc)以上に規制することによって、画像再現性及び耐刷性をさらに向上させることができる。このような向上効果は、画像受理層表面の平滑性が同じであっても得られるものであり、支持体表面の平滑性が増すことで画像部と画像受理層との密着性が向上したためと考えられる。

【0039】このように規制された耐水性支持体の高平滑な表面とは、画像受理層が直接塗布される面のことをいい、例えば、支持体上にアンダー層、オーバーコート層を設ける場合には、そのアンダー層、オーバーコート層の表面のことをいう。これにより支持体の表面の凹凸を受けることなく上記のように表面状態が調整された画像受理層が充分に保持され、より一層の画質向上が可能となる。上記平滑度の範囲に設定する方法としては、種々従来公知の方法を用いることができる。具体的には、基体表面を樹脂により、溶融接着する方法、高平滑の熱ローラーによるカレンダー強化法等の方法により、支持体の表面のベック平滑度を調整する方法等を挙げることができる。

【0040】更に本発明は、耐水性支持体上に設けられた画像受理層に、電子写真記録方式でトナー画像を形成するものであるが、通常、電子写真プロセスで、被転写材上へのトナー画像の転写は、静電転写により行なわれており、本発明の原版は、このような静電転写の画像形成をするために用いられる平版印刷用原版としても好ましく用いることができ、得られた平版印刷版は、鮮明な画像を多数枚印刷することが可能である。又、印刷原版としての耐水性支持体の体積固有抵抗値が $10^4 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ が好ましく、より好ましくは $10^7 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ である。これにより転写画像の滲み・歪みや非画像部へのトナー付着汚れ等が実用上問題のない良好な画像が得られる。

【0041】なお、固有電気抵抗値(体積固有電気抵抗値または比電気抵抗値とも呼ばれる)の測定はJIS K-6911に基づきガード電極を設けた3端子法で行った。支持体の導電性調整の方法としては、支持体全体を調整する方法と支持体の片面及び/又は両面に導電性層を設ける方法がある。支持体全体が導電性を有するものとして、例えば基体に塩化ナトリウムなどを含浸させた導電性原紙を用い、その両面に耐水性を有する導電性層を設けることにより得られる。

【0042】本発明において、基体として用いられる原紙としては、例えば木材パルプ紙、合成パルプ紙、木材パルプ紙と合成パルプ紙の混抄紙をそのまま用いることができる。また、原紙の厚さとしては80 $\mu\text{m}$ ~200 $\mu\text{m}$ が好ましい。又導電性層を設けて調整する場合の導電性層としては、導電剤及び結着剤を含む層である。



【0043】導電剤としては、無機系のものでも有機系のものでもいずれでもよく、単独もしくは2種以上を併用してもよい。無機系のものとしては、例えば、Na、K、Li等の1価金属の塩、Mg、Ca、Ba、Zn、Ti、Co、Ni、Zr、Al、Si等の多価金属の塩又は酸化物あるいはアンモニウム塩等が挙げられる。有機系のものとしては、低分子化合物でも高分子化合物でもいずれでもよく、従来、導電化剤、帯電防止剤あるいは界面活性剤等に用いられる化合物が挙げられる。例えば、金属セッケン（例えば有機カルボン酸・スルホン酸・ホスホン酸の金属塩等）、4級塩化合物（4級アンモニウム塩、ホスホニウム塩等）、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、アルコール化合物（例えば、アセチレン-1,2-ジオール、キシリレンジオール、ビスフェノールA等の結晶性化合物）等、公知の材料を、単独もしくは2種以上を任意に混合して、用いることができる。

【0044】これらの導電剤の添加量は層に使用される結着樹脂量の3~50重量%、好ましくは5~30重量%である。一方、結着剤として使用される樹脂としては、各種の樹脂が適宜選択して用いられる。具体的には、疎水性樹脂としては、例えばアクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂等が挙げられ、親水性樹脂としては例えばポリビニルアルコール系樹脂、セルロース系誘導体、でんぷんおよびその誘導体、ポリアクリルアミド系樹脂、ビニルエーテル無水マレイン酸系共重合体、スチレン無水マレイン酸系共重合体等が挙げられる。これらの導電層の塗布量は1~30 q/m<sup>2</sup>、特に3~20 q/m<sup>2</sup>が適当である。以上のようにして固有電気抵抗値が10<sup>4</sup>~10<sup>11</sup> Ω・cmの範囲の導電性を有する耐水性支持体を得ることができる。

【0045】また、本発明では上記のように画像受理層とは反対の支持体面にカール防止を目的としてバックコート層（裏面層）を設けることができるが、バックコート層は、その平滑度が150~700（秒/10cc）の範囲であることが好ましい。これにより、印刷版をオフセット印刷機に給版する場合に、ズレやスベリを生じることなく印刷版が正確に印刷機にセットされる。

【0046】更に好ましくは、アンダー層もしくはバックコート層を設けた耐水性支持体の膜厚としては、90~130 μmの範囲、好ましくは100~120 μmの範囲である。これにより、静電転写方式によるPPC複写機による製版において、地汚れない鮮明な画像が得られ、且つ、トナー画像の定着性も充分に行われて、オフセット印刷時の印圧やインキとの接着力でも、トナー画像の欠落を生じない。以上の様な平版印刷用原版上に、電子写真記録方式で画像形成を行ない製版版とする。

【0047】電子写真記録方法としては、従来公知の記録方式のいずれをも用いることができる。例えば電子写真学会編「電子写真技術の基礎と応用」（株）コロナ社刊、（1988年）、江田研一、電子写真学会誌27, 113（1988）、川本晃生、同33, 149（1994）、川本晃生、同32, 196（1993）等に記載の方法あるいは上市のPPC複写機等が挙げられる。デジタル情報に基づいて露光するレーザー光によるスキニング露光方式及び液体現像剤を用いる現像方式の組合せが、高精細な画像を形成できることから有効なプロセスである。その一例を以下に示す。

【0048】まず、感光材料をフラットベット上にレジスターピン方式による位置決めを行った後背面よりエアークッションにより吸引して固定する。次いで、例えば上記「電子写真技術の基礎と応用」212頁以降に記載の帯電デバイスにより感光材料を帯電する。コロトロン又はスコトロン方式が一般的である。この時感光材料の帯電電位検出手段からの情報に基づき、常に所定の範囲の表面電位となるようフィードバックをかけ、帯電条件をコントロールすることも好ましい。その後例えば同じく上記引用資料の254頁以降に記載の方式を用いてレーザー光源による走査露光を行う。

【0049】次いで液体現像剤を用いてトナー画像の形成を行う。フラットベット上で帯電、露光した感光材料は、そこからはずして同上引用資料の275頁以降に示された湿式現像法を用いることができる。この時の露光モードは、トナー画像現像モードに対応して行われ、例えば反転現像の場合はネガ画像、即ち画像部にレーザー光を照射し、感光材料を帯電した時の電荷極性と同一電荷極性を持つトナーを用い、現像バイアス電圧を印加して露光部にトナーが電着するようにする。原理の詳細は同上引用資料の157頁以降に説明がある。

【0050】現像後に余剰の現像液を除くために、同資料283頁に示されるようなゴムローラ、ギャップローラ、リバースローラ等のスクイーズ、コロナスクイーズ、エアスクイーズ等のスクイーズを行う。スクイーズ前に現像剤の担体液体のみでリンスをすることも好ましい。次に感光体上に上記の様に形成されたトナー画像層を被転写材である平版印刷用原版上に転写・定着するもしくは中間転写体を経由して被転写体上に転写・定着するものである。

【0051】以上の様にして得られた製版原版を、紫外線光にて、全面光照射し、非画像部のみを選択的に親水性の表面状態に変換する。画像部は、着色トナー画像であり、紫外線不透過性のため、親油性が保持される。用いる紫外線光の光源としては、300~450 nmの波長を有しているランプであればいずれでもよい。好ましくは350~420 nmの波長が有効に利用されるものが挙げられる。

【0052】例えば、水銀ランプ、メタルハライドラン

15

ブ、キセノンランプ等が挙げられる。光照射は、照射部分の表面の水との接触角が5度以下好ましくは0度に変化する条件であれば、任意に選ばれる。例えば30秒間～5分間の照射時間が好ましい。以上により、オフセット印刷により、地汚れしない鮮明な印刷画像を有する印刷物を可能とする印刷版が作成できる。

【0053】

\*

光燐媒酸化チタンゾル30%水分散体：STS-01	167g
(石原産業(株)製)	
コロイダルシリカ：スノーテックC(20%分散液)	50g
(日産化学工業(株)製)	
メチルトリメトキシシラン	50g
エタノール	285g

【0054】軽印刷用電子写真式平版印刷原版として用いられているELP-IX型マスター(富士写真フイルム(株)製商品名)の支持体(アンダー片側のベック平滑度：1000(秒/10cc))を用い、この上に上記組成物をワイヤーバーを用いて乾燥後の塗布量1g/m<sup>2</sup>となる様に塗布し、指触乾燥した後、更に120℃、30分間加熱して画像受理層を形成し平版印刷版とした。平版印刷用原版をベック平滑度試験機(熊谷理工(株)製)を用い、空気容量10ccの条件にてその平滑度(秒/10cc)を測定した所、800(秒/10cc)であった。又、平版印刷用原版の表面に、蒸留水2μlを乗せ、30秒後の表面接触角(度)を、表面接触計(CA-D、協和界面科学(株)製商品名)を用いて測定した所、55度であった。

【0055】下記の様にして作成した電子写真感光体を、暗所に、コロナ帯電して表面電位を+450Vに帯電したのち、あらかじめ原稿からカラースキャナーによ

16

\*【実施例】以下に実施例を示して、本発明を詳細に説明するが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

実施例1

<平版印刷用原版の作成>下記内容の組成物を、60分間攪拌し、塗布液とした。

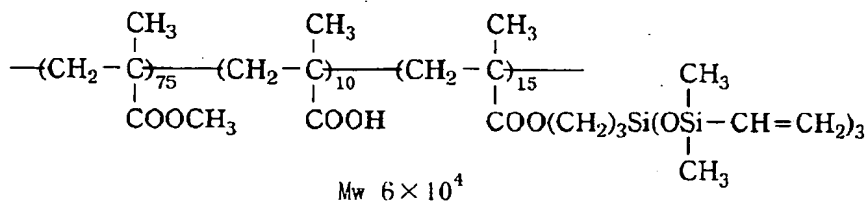
に関わる補正を加えた後、デジタル画像データとしてシステム内のハードディスクに記憶させてあった情報をもとに、露光装置19として半導体レーザー描画装置を用いて788nmの光で、ビームスポット径を15μmとしピッチ10μm及びスキャン速度300cm/秒のスピードで露光した(即ち、2500dpi)。この時の感光体上露光量が25erq/cm<sup>2</sup>になるように露光した。

【0056】<電子写真感光体>X型無金属フタロシアニン(大日本インキ(株)製)2g、下記結着樹脂(P-1)14.4g、下記結着樹脂(P-2)3.6g、下記化合物(A)0.15g及びシクロヘキサノン80gの混合物を、500mlのガラス容器にガラスビーズと共に入れ、ペイントシェーカー(東洋精機製作所製)で60分間分散した後、ガラスビーズを濾別して感光層分散液とした。

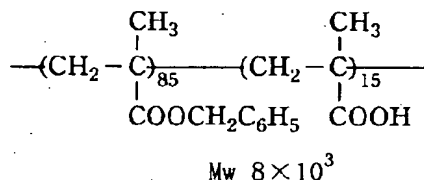
【0057】

【化2】

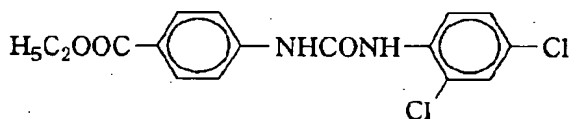
30



## 結着樹脂(P-2)



化合物(A)



【0058】次いでこの分散液を脱脂処理を施した0.2 mm厚のアルミニウム版の上にワイヤーバーで塗布し、指触乾燥した後、110℃循環式オーブンで20秒間加熱した。得られた感光層の膜厚は8  $\mu$ mであった。

【0059】続いて下記内容の液体現像剤を用いて現像し、ついでアイソパーG単独浴中でリンスをして非画像部の汚れを除いてから、感光体表面温度が50℃となる温風でアイソパーGの残量が(10mg/トナー重量mg)となるように乾燥した。更に続けて、この感光体に、コロナ帯電器で-6KVのブリチャージをかけこの感光体の画像面を、前記の平板印刷用原版と重ね、電子写真感光\*

(混練用組成)

エチレン・メタクリル酸共重合体

(三井デュボン社製、ニュクレルN-699)

カーボンブラック#30（三菱化成（株）製）

アイソバーL (エクソン社製)

【0061】画像形成された平版印刷原版（製版版）を温度100℃、30秒間加熱しトナー画像部を完全定着した。得られた製版物の描画画像を光学顕微鏡により、200倍の倍率で観察して評価した。細線・細文字等の滲みや欠落のない鮮明な画像であった。次に、この製版原版に、100W高圧水銀ランプで、光源から5cmの距離で3分間光照射を行なった。得られた版の非画像部及び画像部（ベタ画像部分）の表面濡れ性を水との接触角で測定した。非画像部の表面は0度に変化し、又画像部の表面は90度であった。

\* 体側からマイナスのコロナ放電をかけ転写した。

【0060】＜液体現像剤＞ニーダーに下記の組成の成分を混合し95℃で2時間混練し、混合物を得た。この混合物をニーダー内で冷却した後、同じニーダー内で粉碎した。この粉碎物1重量部とアイソパーH4重量部をペイントシェーカーで8時間分散し分散物を得た。この分散物はトナー固形分が1リットル当たり1gとなる様、アイソパーGで希釈し、同時にマイナス荷電性を付与する荷電調節剤として塩基性バリウムベトロネを1リットル当たり0.1g含む様にして液体現像剤を作製した。

### 3 重量部

## 1 重量部

12 重量部

【００６２】次に上記の様に作成した印刷版を、印刷機として、オリバー９４型（株）桜井製作所製）を用い、湿し水として、ＳＬＭ－ＯＤ（三菱製紙（株）製）を蒸留水で１００倍に希釈した溶液を、湿し水受皿部に入れ、オフセット印刷用墨インキを用い、印刷紙に製版物を通して印刷を行なった。印刷１０枚目の印刷物の印刷画像を２０倍のルーペを用い目視評価した所、非画像部の印刷インク付着による地汚れは見られず、又ベタ画像部の均一性は良好であった。更に２００倍の光学顕微鏡観察で、細線・細文字の細り・欠落等は認められ

ず良好な画質であった。これと同様の印刷画質の印刷物が2千枚以上得られた。

【0063】実施例2～5及び比較例A～C

〔耐水性支持体の作成〕基体として秤量100g/m<sup>2</sup>の上質紙を用い、基体の一方の面に下記組成のバック層用塗料\*

(バックコート層用塗料)

・カオリン(50%水分散液)	200部
・ポリビニルアルコール水溶液(10%)	60部
・SBRラテックス(固形分50%、Tg 0℃)	100部
・メラミン樹脂(固形分80%、スミレツレジソSR-613)	5部

【0065】次いで、基体の他方の面に下記組成のアンダー層用塗料A～G(表1に詳細を示した)をワイヤーバーを用いて塗布して、乾燥塗布量10g/m<sup>2</sup>のアンダー層を設けた後、アンダー層の平滑度は1500(秒/10cc)程度になるようにカレンダー処理を行った。この※

\*料をワイヤーバーを用いて塗布して、乾燥塗布量12g/m<sup>2</sup>のバック層を設けた後、バック層の平滑度が50(秒/10cc)程度になるようにカレンダー処理を行った。

【0064】

※ようにして得られた耐水性支持体7種を、表1に示すように塗布量A～Gに対応して、各々支持体サンプルNo. 01～No. 07とした。

【0066】

【表1】

表-1

処方	カーボン ブラック	組 クレー	SBR ラテックス	成 メラミン	支持体サンプル No.
A	0	5	36	4	01
B	0	60	36	4	02
C	3	57	36	4	03
D	5.4	54.6	36	4	04
E	7.2	52.8	36	4	05
F	12	51	36	4	06
G	18	45	36	4	07

表中の数字は、各成分についての固形分量を重量%で示した。

【0067】＜アンダー層用塗布＞

- ・カーボンブラック(30%水分散液)
- ・クレー(50%水分散液)
- ・SBRラテックス(固形分50%、Tg 25℃)
- ・メラミン樹脂(固形分80%、スミレツレジソSR-613)

【0068】上記の各成分を上記表1に示す組成で混合し、全体の固形分濃度が25%となるように水を加えてアンダー層用塗料A～Gの塗布液とした。

1) アンダー層の固有電気抵抗値

★アンダー層の固有電気抵抗値の測定は、以下のように行った。アンダー層用塗料A～Gを、充分に脱脂洗浄したステンレス板上に各々塗布し、乾燥塗布量10g/m<sup>2</sup>の塗膜とした。得られた7種のサンプルについて、その固有電気抵抗値をJIS K-6911に基づきガード電極を設けた3端子法で測定した。結果は表2中に示した。

【0069】

【表2】

★  
表-2

アンダー層処方	特性 固有電気抵抗値(Ωcm)
A	1×10 <sup>14</sup>
B	2×10 <sup>12</sup>
C	1×10 <sup>11</sup>
D	4×10 <sup>9</sup>
E	1×10 <sup>8</sup>
F	8×10 <sup>5</sup>
G	4×10 <sup>3</sup>

【0070】〔平版印刷用原版の作成〕次いで支持体サンプルNo. 01～No. 07上に、下記組成の分散液

を乾燥後塗布量として2.5g/m<sup>2</sup>となるように画像受理層を設けてそれぞれ平版印刷用原版を作成した。各原版

21

の表面の平滑度は、100～115（秒/10cc）の範囲にあり、水との接触角は55度であった。

光触媒酸化チタン粉末：ST-01（石原産業（株）製）

45 g

シリカゲル：Sylsia#430（平均粒径2.5 μm）

10 g

（富士シリシア化学（株）製）

メチルトリ（アセトキシ）シラン

30 g

テトラエトキシシラン

20 g

1 N塩酸

5 g

水

560 g

【0072】以上の様に作成した平版印刷用原版のサンプルNo. 1～No. 7を用いて乾式トナーを用いたレーザープリンター：Xante Plate Maker-8200Jを通して製版を行なった。続けて実施例1と同様にして、紫外線光照射を20 cmの距離で3分間照射の条件で行なった。各版とも非画像部と画像部の水との接触角は、各々5度及び90度であった。

【0073】次に、上記のようにして作成した印刷版を全自動印刷機（AM-2850、エーエム社（株）製）※

10※品名）を用いて、湿し水として、SLM-ODを蒸留水で50倍に希釈した溶液を、湿し水受皿部に入れ、オフセット印刷用墨インキを用い、印刷機に製版物を通じて印刷を行なった。このようにして得られた製版物の描画像の画質を以下のようにして評価した。結果を表3に示す。

【0074】

【表3】

表-3

	支持体サンプル No.	注)1	注)2	注)3
		製版画質	印刷画質	耐刷枚数
実施例2	02	◎	◎	1500
実施例3	03	◎	◎	1500
実施例4	04	◎	◎	1500
実施例5	05	◎	◎	1500
比較例A	01	△	△	1500
比較例B	06	△～×	×	300
比較例C	07	△～×	×	300

【0075】1）製版画質

得られた製版物の描画像を光学顕微鏡により、200☆

30☆倍の倍率で観察して評価した。表中には、◎、○、△、×で表示する。

- ◎ 描画像に全く問題がなく、細線や細文字も非常に良好
- 描画像に問題がなく、細線や細文字も良好
- △ 細線や細文字に微かな欠落が発生
- × 細線や細文字に欠落やベタ部に白抜けがあり、不良

【0076】2）印刷画像

得られた印刷物の画像を上記製版画質と同様の方法で評価したところ、印刷画質も製版画質と全く同じ結果であった。

3）耐刷性

印刷物の地汚れもしくは画像の欠落が目視で判別できるまでの印刷枚数を調べた。

【0077】表2の固有電気抵抗値を参考にして、表3の結果について考察する。本発明の実施例2～5は、アンダー層の固有電気抵抗値が $10^{12} \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内の支持体から成り、画像に全く問題がなく、細線や細文字も良好である。耐刷性も高い。他方固有電気抵抗値が $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上と大きい比較例A及び $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満と小さい比較例BとCの各原版は、画像が欠けたり、ベタ部が白抜けする。すなわち、画像受理層直下の

支持体アンダー層の導電性が所定の範囲内で製版画質および印刷画質が良好となることを示している。

【0078】実施例6

光触媒酸化チタンゾル30%液：STS-02（石原産業（株）製）133 g、コロイダルシリカ：スノーテックC25 g、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン25 g、イソプロパノール160 g及び水144 gの混合物を、10分間攪拌した。この分散液に、テトラ（t-ブトキシ）チタン10 g、アセチルアセトン1.5 g、イソプロパノール18 g、エチレングリコール7 g及びテトラヒドロフラン7 gの混合物及び4，4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）0.1 gを加え、更に30分間攪拌し塗布液とした。

【0079】実施例2で用いた耐水性支持体を用い、この上に上記組成物をワイヤーバーを用いて塗布し指触乾

燥した後100℃で60分間乾燥して、塗布量2g/m<sup>2</sup>の画像受理層を形成し、平版印刷版用原版を得た。表面層のベック平滑度は、850(秒/10cc)、水との接触角は55度であった。実施例1と同様にして、製版・定着・紫外線照射処理をして、印刷版とし、オフセット印刷を行なった。得られた印刷物は、実施例1の印刷版と同様に、非画像部の汚れのない鮮明な画質のものであり、耐刷性2千枚以上と良好なものであった。

※

表-4

実施例	シリル化合物
7	オプチルトリメトキシシラン
8	3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
9	3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン
10	フェニルトリメトキシシラン/ プロピルトリメトキシシラン (4/6)モル比
11	ビニルトリス (2-メトキシエトキシ) シラン/ トリエトキシシラン (3/7)モル比
12	ジメチルジメトキシシラン/ メチルトリプロポキシシラン (1/1)モル比
13	3-メルカプトプロピルトリ (2-メトキシエトキシ) シラン/ エチルトリメトキシシラン (4/6)モル比

【0082】得られた各原版の表面のベック平滑度はいずれも800(秒/100cc)以上、又、表面の水との接触角は、50度以上であった。実施例1と同様にして製版、光照射して印刷版として、印刷を行なった所、得られた印刷物はいずれも実施例1の印刷版と同様に、非画像部の汚れの無い鮮明な画質のものであり、耐刷性2千枚以上と良好なものであった。

※

光触媒酸化チタンゾルSTS-02	50g (固形分として)
ベンジルトリメトキシシラン	60g
アルミナゾル520 (日産化学(株)製)	10g (固形分量として)
シリカ:サイリシア310	5g
(富士シリシア化学(株)製)平均粒径1.4μm	
イソプロパノール	100g
エチレングリコールモノメチルエーテル	50g
水	300g

【0084】得られた画像受理層の表面のベック平滑度は105(秒/100cc)、表面の水との接触角は65度であった。実施例2と同様にしてレーザープリンターで製版した後、次にこの製版原版の全面に150Wキセノンランプを用い、光源から15cmの距離から光照射を5分間行なった。非画像部表面の水との接触角は8度、画像部表面のそれは95度であった。この印刷版を、実施例2と同様にして、オフセット印刷を行なった。得られた各印刷物は、実施例2の印刷版と同様に、いずれの版も非画像部の汚れのない鮮明な画質のものであり、耐刷

50

\*【0080】実施例7~13

実施例1において、画像受理層用塗布液のメチルトリメトキシシランの代わりに、下記表-4の化合物、各0.37molを用いた他は、実施例1と同様にして平版印刷版用原版を作成した。

【0081】

【表4】

※【0083】実施例14

下記内容の組成物を20分間攪拌して分散物とした後、厚み2μmのゼラチン硬化膜を塗設した厚み100μmのアルミ版上に、乾燥後の塗布量が2g/m<sup>2</sup>となる様にワイヤーバーを用いて塗布し、指乾乾燥した。次いで、150℃、30分間加熱して、平版印刷用原版を作成した。

50g (固形分として)
60g
10g (固形分量として)
5g
100g
50g
300g

性1500枚以上と良好なものであった。

【0085】

【発明の効果】本発明の平版印刷用原版は、表面の水との接触角が25度以上でかつ紫外線光照射後の該接触角が15度以下となる、アナターゼ型酸化チタン粒子及びポリシロキサン樹脂を含有する画像受理層を有することにより、紫外線光照射による乾式の不感脂化処理で、地汚れがなく鮮明な画質の印刷物を多数枚印刷可能となる平版印刷版とすることができる。また、本発明の平版印刷版の作成方法は、上記平版印刷用原版に電子写真記録

方式等を用いた、簡易な画像形成と紫外線光照射による乾式の不感脂化処理が可能となり、かつ耐刷性に優れ、地汚れがなく、画像の欠落・歪み・滲み等のない鮮明な

画像の印刷物を多数枚印刷可能とする平版印刷版を得ることができる。